

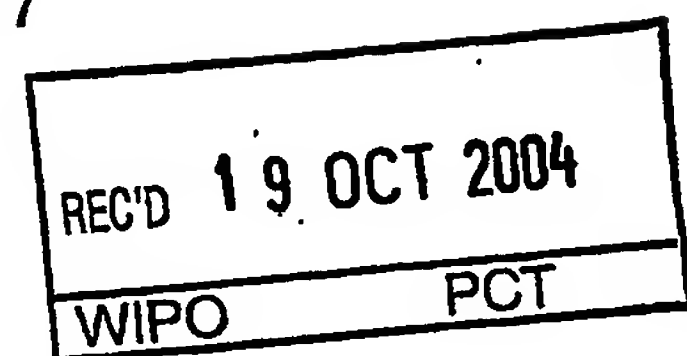


PCT/AT 2004/000338

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 26,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.



Aktenzeichen **A 1589/2003**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Miba Gleitlager GmbH
in A-4663 Laakirchen, Dr.-Mitterbauer-Straße 3
(Oberösterreich),**

am **8. Oktober 2003** eine Patentanmeldung betreffend

"Legierung, insbesondere für eine Gleitschicht",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen
mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 3. August 2004

Der Präsident:

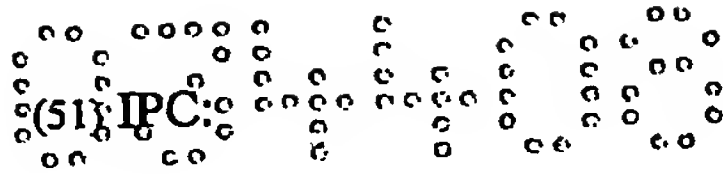
i. A.



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
K. BRUNŽAK

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A1589 / 2003



Unitec

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73) Patentinhaber:

Miba Gleitlager GmbH

Laakirchen (Oberösterreich)

(54) Titel der Anmeldung:

Legierung, insbesondere für eine Gleitschicht

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(66) Umwandlung von *GM*

/

(62) gesonderte Anmeldung aus (Teilung): *A*

/

(30) Priorität(en):

(72) Erfinder:

(22) (21) Anmeldetag, Aktenzeichen:

, A

/

(60) Abhängigkeit:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

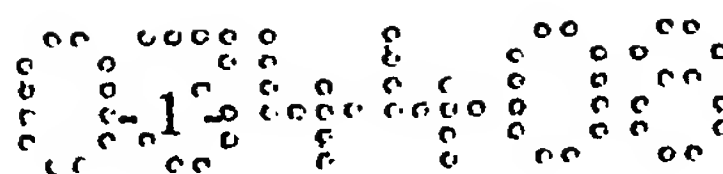
(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

DE 198 09 721 A1

DE 39 06 402 C2

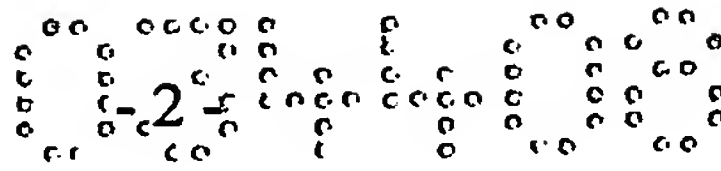
EP 0 911 425 A1

WO 97/22725 A



Die Erfindung betrifft eine Legierung, insbesondere für eine Gleitschicht, bestehend aus Elementen die eine Matrix und zumindest eine Weichphase und/oder eine Hartphase ausbilden, wobei die Weichphasenelemente und/oder die Hartphasenelemente mit dem Matrixelement eine feste Lösung oder eine Verbindung bilden, eine Gleitschicht, insbesondere Gleitlagerlaufschicht aus der Legierung, einen Verbundwerkstoff aus zumindest einer ersten und einer dieser gegenüber angeordneten zweiten Randschicht, beispielsweise einer Stützschicht aus Stahl, insbesondere für Gleitlager oder Anlaufringe, ein Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes, sowie die Verwendung der Legierung zur Herstellung einer Gleitschicht eines Gleitlagers oder eines Anlaufringes oder von direktbeschichteten, auf Gleitung beanspruchte Bauteile.

Durch den technischen Fortschritt, insbesondere auch in der Motorenindustrie, werden an Gleitelemente, wie z.B. Gleitlager oder Anlaufringe oder Gleitbüchsen, in vielerlei Hinsicht hohe Anforderungen gestellt. Das Gleitelement bzw. dessen Laufschicht soll einerseits genügend weich sein, um sich gut an fertigungsbedingte Fehler des Gleitpartners, bzw. an verschleißbedingten Abrieb anpassen zu können, andererseits soll die Gleitschicht eine genügend hohe Härte bzw. eine große Festigkeit aufweisen, um im Betrieb bei hohen Drehzahlen und Schwingungen bzw. hohen mechanischen Belastungen eine gute Dauerfestigkeit bzw. Tragfähigkeit zu bieten. Die erzielbaren Eigenschaften dieser Gleitschichten bzw. Lager sind daher stets Kompromisslösungen. Wird der Schwerpunkt auf ein gutes Einlauf- bzw. Notlaufverhalten gelegt, so ist meist die Gleitschicht selbst mechanisch wenig belastbar, da die Kräfte denen die Welle bzw. das Lager ausgesetzt ist, insgesamt und ausschließlich durch die weiche Gleitschicht übertragen werden und somit frühzeitiger Verschleiß gegeben ist. Werden dagegen Bestandteile vorgesehen die einer solchen Abnutzung standhalten, geht dies auf Kosten der Anpassungsfähigkeit der Schicht.



Bei üblichen, schmelzmetallurgisch hergestellten Schichten, wie zum Beispiel in der WO 97/22725 A oder in der DE 39 06 402 C2 beschrieben, versucht man diese an und für sich gegenläufigen Eigenschaftsprofile dadurch zu kombinieren, dass zu einem Element welches die Matrix des Werkstoffes ausbildet, Elemente die Weichphasen bilden wie beispielsweise Blei, Zinn, Zink oder Wismut zulegiert werden, sodass die Schicht anpassungsfähig und einbettfähig für diverse Abriebe aus den zu lagernden Teilen, z.B. Wellen, ist. Zur Steigerung der Festigkeit und Tragfähigkeit werden Elemente die eine Hartphase, beispielsweise intermetallische Verbindungen oder Mischkristalle, ausbilden zulegiert. Je nach dem Gehalt an den verschiedenen Elementen liegt der Schwerpunkt daher auf guter Einbettfähigkeit bzw. gutem Notlaufverhalten oder hoher Tragfähigkeit.

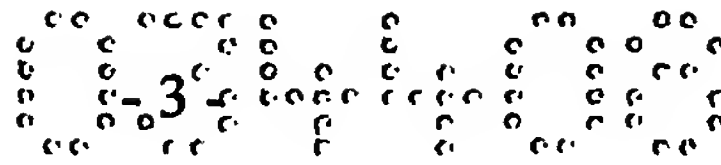
Üblich sind unter anderem auch Gleitelemente aus z.B. Kupferbasiswerkstoffen, welche in der Regel durch Weichphasen ausbildende Elemente, wie beispielsweise Blei, eine hohe Verreibbeständigkeit aufweisen. Das Blei liegt dabei wegen der Unmischbarkeit bzw. der Mischungslücke von Kupfer und Blei als Bleiausscheidung dispergiert in der Kupfermatrix vor und ist für die guten tribologischen Eigenschaften dieses Werkstoffes verantwortlich.

Thermisch gespritzte Beschichtungen für Kufen sind aus der DE 198 09 721 A1 bekannt, wobei die Beschichtung zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit einen höheren Härtegrad aufweist als der metallische Untergrund. Als Beschichtungswerkstoffe werden unter anderem Ni-, Co-, Fe- Basislegierungen, Cermets oder Hartmetalle genannt.

Die EP 0 911 425 A1 beschreibt das Verfahren des Kaltgasspritzens zur Beschichtung von Substratwerkstoffen. Als Prozessgas wird unter anderem Stickstoff, Argon, Neon, Xenon oder Kohlendioxid genannt. Insgesamt soll durch eine geeignete Temperatur, Druck, Partikelgeschwindigkeit die Schichtqualität verbessert werden.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine Legierung bzw. eine Gleitschicht für ein Gleitelement bereitzustellen, welche neben einem guten Einlaufverhalten auch eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweist.

Diese Aufgabe der Erfindung wird jeweils eigenständig durch eine eingangs genannte Legierung, bei der die Weichphase und/oder die Hartphase in der Matrix dispergiert vorliegt und nur im Bereich der Phasengrenze der Matrix zur Weichphase und/oder zur Hartphase

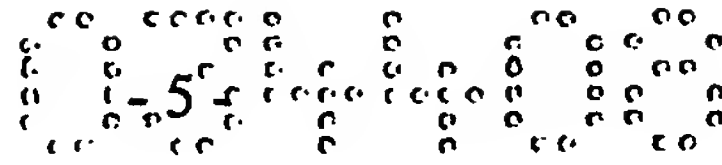


die feste Lösung oder Verbindung ausgebildet ist, einer daraus gebildeten Gleitschicht, einem Verbundwerkstoff, umfassend eine aus der erfindungsgemäßen Gleitschicht gebildete erste Randschicht, sowie durch ein Verfahren, bei dem mittels eines Kaltgasspritzverfahrens als erste Randschicht eine erfindungsgemäße Legierung hergestellt wird, gelöst. Von Vorteil ist dabei, dass es nunmehr möglich ist, eine Legierung bzw. eine Gleitschicht für Gleitelemente bereitzustellen, die durch den nach dem Stand der Technik bekannten schmelzmetallurgischen Weg bzw. mit anderen thermischen Spritzverfahren nicht realisierbar ist. Da die Partikel des Ausgangspulvers nicht geschmolzen werden, ist es in vorteilhafter Weise möglich, Gleitschichten bereitzustellen, die Legierungselemente enthalten, deren Kombination im Rahmen üblicher Herstellungs- bzw. Erschmelzungsmethoden nicht die gewünschten Eigenschaften, wie hohe Verschleißbeständigkeit oder hohe Tragfähigkeit und gutes Einlaufverhalten zeigen würden, da die Elemente beispielsweise nicht als Weichphase, sondern in Form von Mischkristallen oder Verbindungen vorliegen. Jene Legierung, bzw. jene Kombination von Legierungselementen, die schmelzmetallurgisch nach dem entsprechenden Phasendiagramm oder Zustandsdiagramm bei einer gewählten Zusammensetzung eine stabile Phase oder Phasengemische in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Verbindungen ausbilden, also sich nicht entmischen, können durch die vorliegende Erfindung als ein quasi-entmischendes Legierungssystem dargestellt werden. Die erfindungsgemäße Legierung zeigt den Vorteil, dass die feste Lösung oder Verbindung nur im Bereich der Phasengrenzen auftritt und daher sowohl Weichphasen als auch Hartphasen in der Matrix im wesentlichen dispergiert vorliegen. Dadurch können auch Elemente als Weichphasen und damit zur Sicherung der Notlaufeigenschaften der Lager herangezogen werden, die durch Gießen oder Sintern oder ähnlichen Verfahren mit der Matrix als Mischkristalle vorliegen würden und somit eher zu einer Festigkeitssteigerung führen und daher als Weichphasen nicht zur Verfügung stehen. Ebenso können die eingebrachten Hartpartikel bzw. Hartphasen in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung dispergiert im Werkstoff vorliegen und können somit besonders vorteilhaft die Verschleißbeständigkeit der Schicht erhöhen und reagieren nicht wie bei konventionell hergestellten Lagern mit der Matrix oder anderen Elementen, beispielsweise durch Bildung intermetallischer Phasen. Als weiterer Vorteil konnte gefunden werden, dass während des Betriebes an den besonders belasteten Zonen der Gleitschicht, durch die lokal auftretenden Temperaturerhöhungen, eine Art Wärmebehandlung der Schicht eintritt, wodurch in diesen Bereichen

eine langsame Phasenumwandlung stattfindet und sich die Legierung dem thermodynamischen Gleichgewicht annähert. In diesen Zonen findet eine Aufhärtung des Materials statt. Dadurch ist die Gleitschicht an diesen hoch belasteten Bereichen härter und somit dauerfester, an den thermisch nicht so belasteten Zonen aber nach wie vor weich genug und somit einbettfähig, um die tribologischen Aufgaben zu erfüllen. Die Gleitschicht passt sich in gewisser Weise selbst an den jeweiligen Belastungszustand an. Insgesamt lässt sich dadurch sowohl das Notlaufverhalten wie auch die Tragfähigkeit und Verschleißbeständigkeit verbessern. Weiters ergibt sich durch die Herstellung der Legierung nach einem Kaltgasspritzverfahren der Vorteil, dass eine nur sehr geringe Temperaturbelastung des Substratwerkstoffes auftritt, wodurch auch bei temperaturempfindlichen Substraten ein Aufspritzen der erfindungsgemäßen Legierung bzw. der Gleitschicht ohne eine Veränderung, beispielsweise der mechanischen Eigenschaften, des Substrates möglich ist. Es lassen sich zudem auch, im Vergleich zu anderen thermischen Spritzverfahren, dicke Schichten mit hoher Schichtqualität herstellen, wodurch die für den individuellen Anwendungsfall optimale Schichtdicke gewählt werden kann. Durch die geringen Temperaturen entstehen sehr oxidarme Schichten, was sich günstig auf viele Eigenschaften der Schicht auswirkt. Zusätzlich lassen sich die Legierung bzw. die Schichten durch die einfache Handhabung und durch den hohen Auftragswirkungsgrad einfach und kostengünstig herstellen.

Gemäß einer Weiterbildung, wonach die mittlere Partikelgröße der dispergierten Weichphase und/oder Hartphase $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise $5\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$, beträgt ist sichergestellt, dass eine für den jeweiligen Anwendungsfall optimale mittlere Partikelgröße der dispergierten Phasen vorliegt und somit sowohl eine ausreichende Mindestgröße, um die Wirksamkeit sicherzustellen, als auch eine Maximalgröße, um die mechanische Festigkeit nicht zu beeinträchtigen, vorliegt.

Dadurch, dass der Bereich der Phasengrenze, in dem die feste Lösung oder Verbindung ausgebildet ist, eine durchschnittliche Dicke im Bereich zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $3\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $2,5\text{ }\mu\text{m}$, aufweist wird erreicht, dass ein noch ausreichend großes Korn, welches noch keine feste Lösung oder Verbindung mit der Matrix gebildet hat, in der Legierung vorliegt und dadurch bei Weichphasen das gute Notlaufverhalten sichergestellt ist, sowie bei Hartphasen die hohe Verschleißbeständigkeit erhalten bleibt.



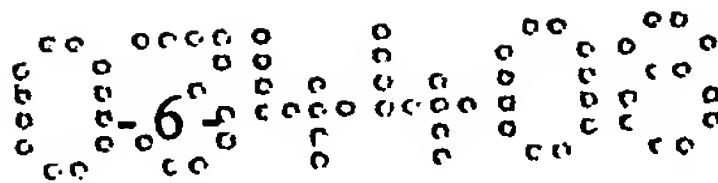
Dadurch, dass das Matrixelement aus einer Elementgruppe umfassend Aluminium, Chrom, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Silizium, Zinn, Titan, Wolfram und Zink gebildet ist, wobei das Weichphasenelement ungleich dem Matrixelement ist, ist von Vorteil, dass Eigenschaften der Legierung, wie Temperaturbeständigkeit und grundsätzliche Festigkeit dem jeweiligen Verwendungszweck und Anwendungsfall speziell anpassbar sind, zudem kann auf die Preisgestaltung des Lagers in einem gewissen Rahmen Einfluss genommen werden.

Gemäß einer Weiterbildung, wonach der Anteil des Matrixelements mindestens 55 Gew.%, insbesondere mindestens 65 Gew.%, beträgt, ist vorteilhaft, dass die Gleitschicht eine hohe mechanische Stabilität aufweist und die Weichphasen und/oder die Hartphasen in der Matrix optimal eingebettet werden können.

Möglich ist, dass die Weichphase aus zumindest einem Element aus einer Elementgruppe umfassend Silber, Aluminium, Gold, Wismut, Kohlenstoff (Graphit), Kalzium, Kupfer, Indium, Magnesium, Blei, Palladium, Platin, Scandium, Zinn, Yttrium, Zink und die Lanthanoide gebildet ist, wobei das Weichphasenelement ungleich dem Matrixelement ist. Dadurch können die tribologischen Eigenschaften der Legierung bzw. Gleitschicht, durch die unterschiedlichen Eigenschaften, insbesondere Härten, der verschiedenen Weichphasen an den Anwendungsfall optimal angepasst werden und kann weiters hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit, insbesondere des Diffusionskoeffizienten und der Diffusionsneigung in Verbindung mit dem Matrixelement, eine optimale Auswahl hinsichtlich des Einsatzzweckes vorgenommen werden.

Gemäß einer Ausführungsvariante, wonach die Weichphase aus einer Gruppe umfassend MoS₂, PTFE, Silikone, Bariumsulfat, sowie Mischungen daraus, gebildet ist, ist von Vorteil, dass das Lagerelement auch völlig ohne bzw. mit geringsten Mengen eines Schmierstoffes, wie z.B. eines Fettes oder Öles, einsetzbar ist.

Gemäß der Weiterbildung, wonach der Anteil der Weichphase im Bereich zwischen 10 Gew.% und 45 Gew.%, insbesondere zwischen 15 Gew.% und 35 Gew.%, beträgt, wird der Vorteil erzielt, dass die Einbettfähigkeit sowie die Notlaufeigenschaften des Lagers an den jeweiligen Anwendungsfall individuell eingestellt werden können.



Von Vorteil ist weiters, wenn die Hartphase aus zumindest einem Element aus einer Elementgruppe umfassend Bor, Kohlenstoff (Diamant), Kobalt, Hafnium, Iridium, Molybdän, Niob, Osmium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Silizium, Tantal, Wolfram und Zirkonium gebildet ist, wobei das Hartphasenelement ungleich dem Matrixelement ist, da dadurch die Eigenschaften der Legierung hinsichtlich ihrer Festigkeit sowie ihrer Verschleißbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit in einem großen Bereich dem jeweiligen Anwendungsfall entsprechend angepasst werden können.

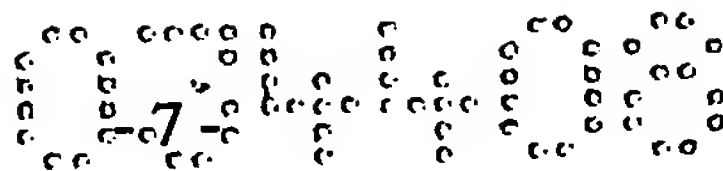
Nach einer Ausführungsvariante, wonach die Hartphase aus einer Gruppe umfassend ZnS_2 , BN, WS_2 , Carbide, wie beispielsweise SiC, WC, B_4C , Oxide, wie beispielsweise MgO, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , sowie Mischungen daraus, gebildet ist, ist von Vorteil, dass sehr hohe Partikelhärten und somit eine sehr hohe Verschleißbeständigkeit erzielt werden können.

Gemäß der Weiterbildung, wonach der Anteil der Hartphase im Bereich zwischen 3 Gew.% und 25 Gew.%, insbesondere zwischen 5 Gew.% und 20 Gew.%, beträgt, kann eine Optimierung der Verschleißbeständigkeit erfolgen.

Durch die Weiterbildung des Verbundwerkstoffs, wonach zwischen der ersten Randschicht und der zweiten Randschicht eine weitere Schicht als Diffusionssperre oder Haftschrift ausgebildet ist, wird in vorteilhafter Weise erreicht, dass auch bei Verwendung verschiedener Substratwerkstoffe als zweite Randschicht sowie unterschiedlicher Matrixelemente für die Gleitschicht eine optimale Haftung bzw. eine Diffusionssperre zwischen den beiden Schichten gegeben ist.

Durch die Weiterentwicklung des Verfahrens, wonach die zweite Randschicht durch eine Stützschrift, beispielsweise aus Stahl, gebildet wird und die erste Randschicht darauf aufgespritzt wird, wird eine zusätzliche Festigkeitssteigerung bzw. eine Erhöhung der Lebensdauer, beispielsweise des Lagers, erreicht, da mechanische Kräfte die auf das Lager einwirken, von der Stützschrift aufgenommen bzw. abgeleitet werden können.

Von Vorteil ist weiters, wenn zwischen der ersten Randschicht und der zweiten Randschicht eine weitere Schicht als Diffusionssperre oder Haftschrift ausgebildet ist und diese auf die zweite Randschicht aufgespritzt wird, da dadurch in einem durchgängigen Arbeits-



ablauf bzw. mit dem selben Anlagenaufbau, ohne Manipulieren der Stützschrift, zunächst die Diffusionssperre oder Haftschrift aufgespritzt wird und auf diese dann die erfindungsgemäße Legierung aufgespritzt werden kann.

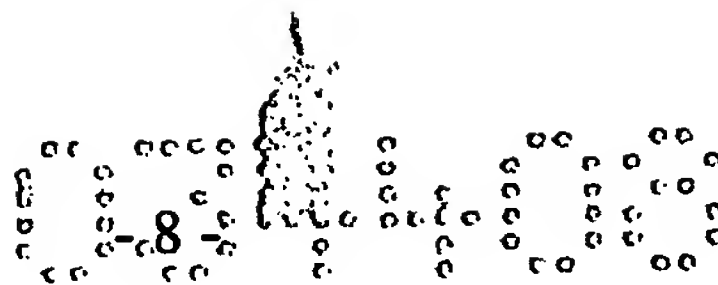
Als Prozessgas kann ein Gas aus einer Gruppe umfassend Helium, Argon, Stickstoff, sowie Mischungen daraus, verwendet werden, wodurch sich hohe Spritzgeschwindigkeiten und eine geringe Oxidation des Ausgangspulvers erreichen lassen.

Es ist möglich, dass die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt wird, der zwischen 60% und 95 % der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt, wodurch der Vorteil erzielt wird, dass abhängig von den verwendenden Legierungselementen eine hohe Haftung bzw. Schichtqualität des Verbundes erzielt werden kann.

Gemäß einer Variante, wonach die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt wird, der zwischen 65% und 90%, vorzugsweise zwischen 70% und 85%, der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt, kann eine Verringerung der Sauerstoffaufnahme des Pulvers und somit eine oxidärmere Schicht erreicht werden.

Nach einer weiteren Variante kann die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt werden, der zwischen 95% und 130% der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt, da dadurch die Schichtqualität durch Ansteigen der Partikelgeschwindigkeit und einer dadurch besseren Haftung der Partikel noch weiter erhöht werden kann und aufgrund der extrem kurzen Verweilzeit im Gasstrahl ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel verhindert wird.

Dadurch, dass für jedes verwendete Legierungselement bzw. für jede Phase ein eigenes Kaltgasspritzsystem verwendet wird, kann in bestmöglicher Weise eine Optimierung der Spritzparameter für jedes einzelne Element erfolgen und kann dadurch eine optimale Schichtqualität erreicht werden.



Möglich ist weiters, dass das zum Spritzen eingesetzte Ausgangspulver einen Partikeldurchmesser im Bereich von 3 μm bis 70 μm , vorzugsweise von 5 μm bis 55 μm , aufweist, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Gleitschicht in einem breiten Bereich den Anforderungen angepasst werden können.

Die Erfindung umfasst weiters die Verwendung der Legierung zur Herstellung einer Gleitschicht eines Gleitlagers oder eines Anlauffringes oder von direktbeschichteten, auf Gleitung beanspruchte Bauteile.

Zum besseren Verständnis wird die Erfindung anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

Es zeigen in jeweils schematisch vereinfachter Darstellung:

- Fig. 1 ein schematisches Gefügebild einer Gleitschicht aus der erfindungsgemäßen Legierung;
- Fig. 2 eine erfindungsgemäße Gleitschicht, angeordnet in einem Lagerelement, in Form einer Gleitlagerhalbschale ausgeführt;
- Fig. 3 zeigt die Veränderung der Härte der Gleitschicht in den belasteten Zonen über die Betriebszeit.

Einführend sei festgehalten, dass in den unterschiedlich beschriebenen Ausführungsformen gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen versehen werden, wobei die in der gesamten Beschreibung enthaltenen Offenbarungen sinngemäß auf gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen übertragen werden können. Auch sind die in der Beschreibung gewählten Lageangaben, wie z.B. oben, unten, seitlich usw. auf die unmittelbar beschriebene sowie dargestellte Figur bezogen und sind bei einer Lageänderung sinngemäß auf die neue Lage zu übertragen. Weiters können auch Einzelmerkmale oder Merkmalskombinationen aus den gezeigten und beschriebenen unterschiedlichen Ausführungsbeispielen für sich eigenständige, erfinderische oder erfindungsgemäße Lösungen darstellen.

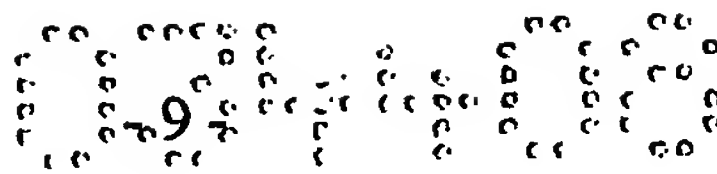


Fig. 1 zeigt ein schematisches Gefügebild 1 einer Gleitschicht aus der erfindungsgemäßen Legierung.

Dargestellt sind Partikel bzw. Körner aus einem Matrixlegierungselement bzw. einer Matrix 2 sowie Partikel bzw. Körner einer Weichphase 3. Die durch ein Kaltgasspritzverfahren hergestellte Gleitschicht bzw. Legierung besteht aus Legierungselementen, deren Kombination im thermodynamischen Gleichgewicht ein Nicht-Entmischendes Legierungssystem bilden.

Es sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass in Fig. 1 die Form bzw. die Größe der einzelnen Körner bzw. Partikel bzw. die Größenverhältnisse der Körner untereinander nicht maßstabsgetreu dargestellt ist, sondern es sich lediglich um eine schematische Darstellung handelt.

Beispielsweise kann eine Kupfer-Zinn Gleitschicht hergestellt werden, mit der Matrix 2 bzw. einem Matrixelement, welches durch Kupfer gebildet wird und der Weichphase 3 bzw. dem Weichphasenelement, welches durch Zinn gebildet wird und der Gleitschicht die guten tribologischen Eigenschaften verleiht.

Das entsprechende Phasendiagramm lehrt aber bei einer angenommenen Zusammensetzung von ca. 75 Gew.-% Kupfer und 25 Gew.-% Zinn (etwaige zusätzliche Legierungselemente, die der Verbesserung der Eigenschaften der Gleitschicht dienen, werden hier der Einfachheit halber nicht betrachtet), dass bei diesen Konzentrationen das Element Kupfer mit dem Element Zinn intermetallische Phasen ausbildet bzw. das Zinn sich in der α -Kupferphase löst und Mischkristalle ausbildet.

Die Legierung bzw. das in Fig. 1 dargestellte schematische Gefügebild würde demnach keine Kupfer-Matrix 2 und Zinn-Weichphasen 3, sondern kupferreiche α -Mischkristalle und intermetallische Cu-Sn-Phasen zeigen. Dieser Werkstoff wäre für die Verwendung für Gleitschichten aufgrund des Fehlens von Weichphasen wenig geeignet.

Durch die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung durch ein Kaltgasspritzverfahren ist es nunmehr möglich, auch in diesem Nicht-Entmischenden Legierungssystem die für Gleitschichten vorteilhaften Zinn-Weichphasen 3 auszubilden. Dadurch können die erwünschten tribologischen Eigenschaften auch mit der Elementkombination Cu-Sn erreicht

werden und können alle Vorteile die diese Elemente in Legierungen für Gleitschichten bieten, wie beispielsweise hohe Verfügbarkeit, günstige Rohstoffkosten, einfache Verarbeitung, gute mechanische Eigenschaften, vorteilhaft genutzt werden.

Das Legierungssystem Kupfer-Zinn sei hier nur als Beispiel für eine Vielzahl von anderen Nicht-Entmischenden Legierungssystemen genannt und ist nicht limitierend auf den Schutzbereich der Erfindung zu sehen. Der Fachmann auf diesem Gebiet ist aufgrund gegenständlicher Lehre in der Lage, Legierungen mit weiteren Elementkombinationen in den angegebenen Grenzen herzustellen und sind diese Zusammensetzungen nicht vom Schutzbereich ausgeschlossen.

Die Bildung von intermetallischen Phasen bzw. des Mischkristalls zwischen der Matrix 2 und der Weichphase 3 erfolgt nur im schmalen Bereich einer Phasengrenze 4 der Matrix 2 zur Weichphase 3. Die Zusammensetzung der Weichphase 3 bleibt dabei in ihrer ursprünglichen Form bestehen. Die Verbindungsbildung im Bereich der Phasengrenze 4 erfolgt dabei naturgemäß diffusionsgesteuert.

Analog dazu gilt für Hartphasen 5 das unter Fig. 1 für Weichphasen 3 beschriebene, wobei die Legierungselemente, welche nach dem entsprechenden Phasendiagramm Mischkristalle oder intermetallische Verbindungen mit anderen an der Legierung beteiligten Elementen ausbilden würden, Hartphasen 5 ausbilden bzw. in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhalten bleiben. Dadurch können diese Elemente ihre Wirkung zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit voll entfalten und geht diese Eigenschaft nicht, beispielsweise durch Mischkristallbildung, teilweise verloren bzw. steht nicht in nur abgeschwächter Weise zur Verfügung.

Die Hartphasen 5 liegen dispergiert in der Matrix 2 vor, wobei im Inneren des Korns wiederum deren ursprüngliche Zusammensetzung erhalten bleibt und nur im Bereich der Phasengrenze 4 zur Matrix 2 und/oder zur Weichphase 3 eine Verbindung ausgebildet ist.

Die Erfindung ist nicht auf Zweistoffsysteme beschränkt, sondern lässt sich auch auf Drei- oder Mehrstoffsysteme übertragen, da insbesondere die Weichphase 3 und/oder die Hartphase 5 bereits aus Ein- oder Mehrstoffsystemen gebildet sein kann.

Die Bezeichnung „Nicht-Entmischend“ ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, dass das Element welches die Matrix 2 ausbildet, mit dem Hauptlegierungselement der Weichphase 3 und/oder der Hartphase 5, beispielsweise bei schmelzmetallurgischer Herstellung, ein Nicht-Entmischendes Legierungssystem ausbildet.

Im Hinblick auf den Zusatz der die Weichphase bildenden Elemente ist eine Optimierung der Eigenschaften der Gleitschicht möglich, indem an den jeweiligen Anwendungsfall angepasste Mischungen bezüglich der Duktilität der Elemente hergestellt wird, die zusätzlich zu den erwünschten Notlaufeigenschaften auch im gewissen Maße eine höhere mechanische Festigkeit aufweist.

Beispielsweise kann die Weichphase 3 auch aus einer Gruppe umfassend MoS₂, PTFE, Silikone, Bariumsulfat, sowie Mischungen daraus, gebildet werden, wodurch Gleitschichten mit guten Gleit- und Notlaufeigenschaften, die gegebenenfalls sogar einen Trockenlauf ermöglichen, realisierbar sind. Dadurch kann ein schmierstoffarmer oder schmierstofffreier Betrieb möglich sein. Weiters zeichnen sich solcherart Gleitschichten durch Wartungsarmut aus.

Die erfindungsgemäße Gleitschicht kann überdies auch durch ein galvanisches Verfahren hergestellt sein und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften partikelverstärkt ausgebildet sein.

Fig. 2 zeigt eine erfindungsgemäße Gleitschicht, angeordnet in einem Gleitelement 6, in Form einer Gleitlagerhalbschale ausgeführt.

Die erfindungsgemäße Legierung bzw. Gleitschicht kann mittels eines Kaltgasspritzverfahrens, bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigstschmelzenden Elementes, hergestellt werden. Es kann jedoch die Gastemperatur auch über diesem Schmelzpunkt liegen, da aufgrund der kurzen Verweildauer der Partikel im Gasstrahl ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel nicht stattfindet. Die dabei aufgebrachte hohe kinetische Energie der Spritzpartikel bewirkt, dass beim Aufprall der Partikel auf ein Substrat 7, welches gleichzeitig als Stützschiicht des Gleitelements 6 dienen kann, eine dichte Struktur bzw. eine dichte Schicht entstehen kann. Dazu müssen die Partikel jedoch eine für den jeweiligen Werkstoff charakteristische Geschwindigkeit überschreiten.

Dazu wird dabei ein Gas zum Beispiel in einer Laval'schen Düse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Der Beschichtungswerkstoff bzw. die Werkstoffe der einzelnen Phasen werden als Pulver vor dieser Düse in den Gasstrahl injiziert und auf das Substrat 7 hin beschleunigt.

Der grundsätzliche Aufbau eines solchen Kaltgasspritzsystems ist aus dem Stand der Technik bekannt und sei dazu beispielsweise auf die EP 0 484 533 B1 oder die WO 01/00331 A2 verwiesen.

Das Substrat 7 kann beispielsweise durch eine Schicht gebildet sein, welches dem Lager eine hohe mechanische Stabilität verleiht. Es ist aber prinzipiell jeder andere Werkstoff, insbesondere Stähle oder Leichtmetalllegierungen, möglich der den Anforderungen hinsichtlich der mechanischen und thermischen Stabilität genügt.

Von Vorteil ist, dass durch die relativ niedrigen Temperaturen beim Kaltgasspritzen die thermische Belastung des Substrats entsprechend gering ist und es daher möglich ist auch weniger temperaturbeständige Materialien als Substrat 7 zu verwenden, welche beispielsweise bei anderen thermischen Spritzverfahren aufgrund der hohen Temperaturbelastung nicht geeignet wären. Dadurch kann beispielsweise bei der Herstellung eines Gleitlagers auf die individuellen Anforderungen, beispielsweise hinsichtlich Festigkeit oder Korrosionsbeständigkeit, Rücksicht genommen werden.

Es besteht weiters die Möglichkeit, den Gasstrahl zusätzlich aufzuheizen, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und somit auch die Partikelgeschwindigkeit erhöht wird und somit eine Verbesserung der Schichteigenschaften insbesondere bezüglich ihrer Dichte, Homogenität oder Haftfähigkeit erreicht werden kann.

Wie in Fig. 2 in Form einer Gleitlagerhalbschale dargestellt, kann die erfindungsgemäße Legierung eine erste Randschicht 8 ausbilden, welche auf eine zweiten Randschicht 9 bzw. das Substrat aufgespritzt werden kann. Das Substrat 7 bzw. die zweite Randschicht 9 muss jedoch nicht durch eine Halbschale gebildet sein, sondern kann durch eine geeignete Konfiguration bzw. Anordnung des Kaltgasspritzsystems bzw. der Düsen, auch eine Vollschale als Substrat 7 bzw. zweite Randschicht 9 verwendet werden und durch entsprechende Re-

lativbewegung des Substrats 7 zur Düse des Kaltgasspritzsystems die erste Randschicht 8 aufgespritzt werden.

Erfindungsgemäß kann zwischen der ersten Randschicht 8 und der zweiten Randschicht 9 eine weitere Schicht (in Fig. 2 nicht dargestellt) als Diffusionssperre oder als Haftschrift aufgespritzt werden, da sich dadurch zum Einen die Haftung der Gleitschicht, respektive der ersten Randschicht 8, auf der zweiten Randschicht 9 verbessern lässt oder eine Diffusion von Elementen zwischen der ersten und der zweiten Randschicht 8, 9 verhindert wird, zum Anderen mit einem identen Anlagenaufbau, im wesentlichen ohne Umrüstarbeiten, ein Mehrschichtgleitlager hergestellt werden kann.

Dadurch, dass kein Schmelzen der Partikel im Gasstrahl stattfindet, können extrem oxidarme Schichten hergestellt werden bzw. ist der Sauerstoffgehalt der Schicht nicht höher als jener der Partikel im Ausgangspulver, welches zur Schichtherstellung dient.

Als vorteilhaft erweist es sich, wenn der verwendete Anlagenaufbau zum Kaltgasspritzen dahingehend optimiert ist, dass beispielsweise für die Matrix 2 und die Weichphase 3 und/oder die Hartphase 5 jeweils ein eigenes Spritzsystem, mit auf den jeweils verwendeten Werkstoff optimierten Spritzparametern, wie beispielsweise Druck, Temperatur oder Partikelgeschwindigkeit, verwendet wird.

Insbesondere ist dadurch eine bessere Haftung der Partikel am Substrat zu erzielen und kann dadurch die Schichtqualität verbessert werden. Weitere Optimierungsmöglichkeiten, die dem individuellen Anwendungsfall angepasst sind, sind der Spritzabstand, die Größe der eingesetzten Partikel, das verwendete Prozessgas sowie die verwendete Düsengeometrie.

Als Prozessgas kann Stickstoff, Argon, Neon, Xenon oder Helium oder Mischungen daraus verwendet werden.

Fig. 3 zeigt die Veränderung der Härte der Gleitschicht in den belasteten Zonen über die Betriebszeit.

Durch das Vorliegen der Weichphase 3 bzw. der Hartphase 5 in der Matrix 2 in ihrer Ursprungszusammensetzung bzw. dadurch, dass eine Verbindungsbildung nur im Bereich der

Phasengrenze 4 erfolgt, erzielt die Gleitschicht bzw. das Gleitelement 6 besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich der Anpassungsfähigkeit, der Einbettfähigkeit von Fremdpartikeln, guten Notlaufeigenschaften, sowie einer hohen Tragfähigkeit.

Während des Betriebes des Gleitelementes 6 entsteht naturgemäß an den hoch belasteten Zonen der Gleitschicht lokal eine höhere Temperatur als an den mechanisch weniger belastenden Zonen. Da der Diffusionskoeffizient der verschiedenen Elemente grundsätzlich sehr stark von der Temperatur abhängt, wird in diesen Bereichen erhöhte Diffusion und somit eine Annäherung des Gefüges der Gleitschicht an den Gleichgewichtszustand erfolgen bzw. sich eine Strukturveränderung in Richtung der Gleichgewichtsphasen ergeben.

So kann sich insbesondere im Bereich der Phasengrenze 4 durch die dort aufgrund der hohen mechanischen Belastung auftretende höhere Temperatur ein Mischkristall oder eine intermetallische Verbindung zwischen der Matrix 2 und der Weichphase 3 und/oder der Hartphase 5 ausbilden. Dies bewirkt einen Anstieg der Härte der Gleitschicht in diesen hoch belasteten Bereichen, wodurch diese widerstandsfähiger werden.

Es erfolgt in vorteilhafter Weise eine Anpassung der Gleitschicht bzw. des Gleitelements 6 an die durch die Gleitpartner und den Anforderungen im Betrieb vorgegebenen Belastungszustand.

Ein solcher Verlauf eines Härteanstieges ist schematisch in Fig. 3 dargestellt, wobei auf der X-Achse die Betriebszeit und auf der Y-Achse die Härte der belasteten Zonen der Schicht aufgetragen ist. Der Verlauf dieses Härteanstieges kann insbesondere auch Krümmungen aufweisen und muss nicht linear verlaufen.

Während des Betriebes kommt es mit der Zeit zu einer Art Gleichgewichtszustand, wonach keine nennenswerten Härteanstiege mehr zu Verzeichnen sind.

Eine mögliche Ausführungsvariante der erfindungsgemäßen Legierung sei durch ein Beispiel anhand der Herstellung einer CuSn15 Legierung beschrieben.

Als Ausgangspulver werden sphärische Kupfer Partikel in einem Größenbereich von ca. 5 bis 25µm und sphärische Zinn Partikel in einem Größenbereich bis ca. 45µm eingesetzt. Als Prozessgas wird Stickstoff verwendet. Die Gastemperatur beträgt 200°C. Die Aus-

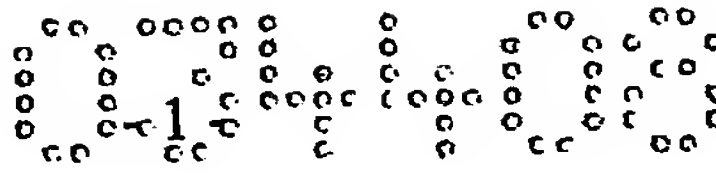
gangspulver werden vor der Düse in den Gasstrahl im richtigen Mengenverhältnis injiziert und mit einem Gasdruck von 25 bar mit einem Spritzabstand von 30mm auf das Substrat hin beschleunigt. Dadurch bildet sich am Substrat eine dichte und fest haftende und zugleich oxidarme Schicht aus einer Kupfermatrix und darin dispergierten Zinnpartikeln, wodurch gute tribologische Eigenschaften erreicht werden.

Die Ausführungsbeispiele zeigen mögliche Ausführungsvarianten der Legierung und des Gleitelements 6, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass die Erfindung nicht auf die speziell dargestellten Ausführungsvarianten derselben eingeschränkt ist, sondern vielmehr auch diverse Kombinationen der einzelnen Ausführungsvarianten untereinander möglich sind und diese Variationsmöglichkeit aufgrund der Lehre zum technischen Handeln durch gegenständliche Erfindung im Können des auf diesem technischen Gebiet tätigen Fachmannes liegt. Es sind also auch sämtliche denkbaren Ausführungsvarianten, die durch Kombinationen einzelner Details der dargestellten und beschriebenen Ausführungsvariante möglich sind, vom Schutzzumfang mitumfasst.

Der Ordnung halber sei abschließend darauf hingewiesen, dass zum besseren Verständnis des Aufbaus der Gleitschicht und des Gleitelements 6 diese bzw. deren Bestandteile teilweise unmaßstäblich und/oder vergrößert und/oder verkleinert dargestellt wurden.

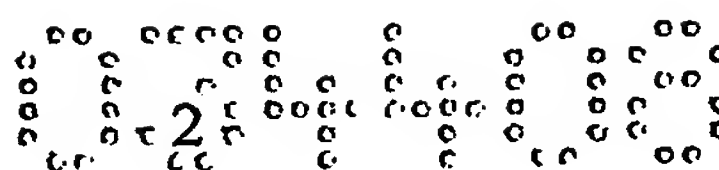
Die den eigenständigen erfinderischen Lösungen zugrundeliegende Aufgabe kann der Beschreibung entnommen werden.

Vor allem können die einzelnen in den Fig. 1; 2; 3 gezeigten Ausführungen den Gegenstand von eigenständigen, erfindungsgemäßen Lösungen bilden. Die diesbezüglichen, erfindungsgemäßen Aufgaben und Lösungen sind den Detailbeschreibungen dieser Figuren zu entnehmen.

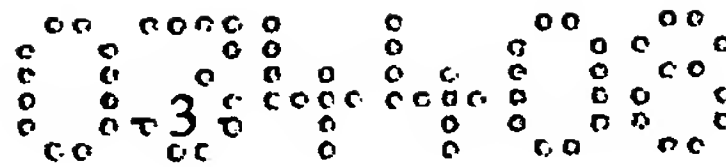


Patentansprüche

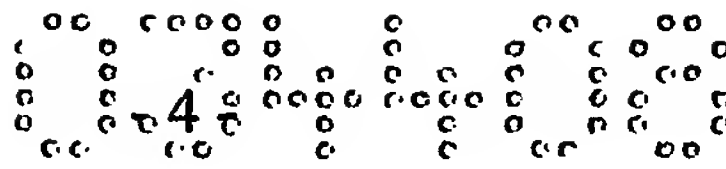
1. Legierung, insbesondere für eine Gleitschicht, bestehend aus Elementen die eine Matrix (2) und zumindest eine Weichphase (3) und/oder eine Hartphase (5) ausbilden, wobei die Weichphasenelemente und/oder die Hartphasenelemente mit dem Matrixelement eine feste Lösung oder eine Verbindung bilden, dadurch gekennzeichnet, dass die Weichphase (3) und/oder die Hartphase (5) in der Matrix (2) dispergiert vorliegt und nur im Bereich der Phasengrenze (4) der Matrix (2) zur Weichphase (3) und/oder zur Hartphase (5) die feste Lösung oder Verbindung ausgebildet ist.
2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der dispergierten Weichphase (3) und/oder Hartphase (5) 1 µm bis 100 µm, vorzugsweise 5 µm bis 20 µm, beträgt.
3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Bereich der Phasengrenze (4) in dem die feste Lösung oder Verbindung ausgebildet ist, eine durchschnittliche Dicke im Bereich zwischen 0,1 µm und 3 µm, bevorzugt zwischen 0,5 µm und 2,5 µm, aufweist.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixelement aus einer Elementgruppe umfassend Aluminium, Chrom, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Silizium, Zinn, Titan, Wolfram und Zink gebildet ist, wobei das Weichphasenelement ungleich dem Matrixelement ist.
5. Legierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Matrixelements mindestens 55 Gew.%, insbesondere mindestens 65 Gew.%, beträgt.



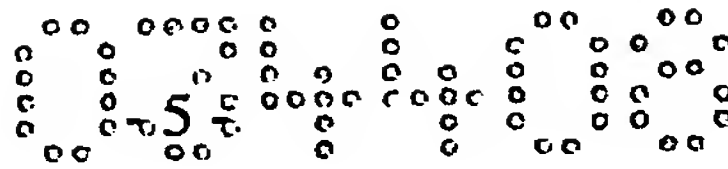
6. Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Weichphase (3) aus zumindest einem Element aus einer Elementgruppe umfassend Silber, Aluminium, Gold, Wismut, Kohlenstoff (Graphit), Kalzium, Kupfer, Indium, Magnesium, Blei, Palladium, Platin, Scandium, Zinn, Yttrium, Zink und die Lanthanoide gebildet ist, wobei das Weichphasenelement ungleich dem Matrixelement ist.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Weichphase (3) aus einer Gruppe umfassend MoS₂, PTFE, Silikone, Bariumsulfat, sowie Mischungen daraus, gebildet ist.
8. Legierung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Weichphase im Bereich zwischen 10 Gew.% und 45 Gew.%, insbesondere zwischen 15 Gew.% und 35 Gew.%, beträgt.
9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartphase (5) aus zumindest einem Element aus einer Elementgruppe umfassend Bor, Kohlenstoff (Diamant), Kobalt, Hafnium, Iridium, Molybdän, Niob, Osmium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Silizium, Tantal, Wolfram und Zirkonium gebildet ist, wobei das Hartphasenelement ungleich dem Matrixelement ist.
10. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartphase (5) aus einer Gruppe umfassend ZnS₂, BN, WS₂, Carbide, wie beispielsweise SiC, WC, B₄C, Oxide, wie beispielsweise MgO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, sowie Mischungen daraus, gebildet ist.
11. Legierung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Hartphase im Bereich zwischen 3 Gew.% und 25 Gew.%, insbesondere zwischen 5 Gew.% und 20 Gew.%, beträgt.



12. Gleitschicht, insbesondere Gleitlagerlaufschicht, aus einer Legierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche gebildet ist.
13. Verbundwerkstoff aus zumindest einer ersten und einer dieser gegenüber angeordneten zweiten Randschicht (8, 9), beispielsweise einer Stützschicht aus Stahl, insbesondere für Gleitlager oder Anlaufringe, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Randschicht (8) durch eine Gleitschicht nach Anspruch 12 gebildet ist.
14. Verbundwerkstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten Randschicht (8) und der zweiten Randschicht (9) eine weitere Schicht als Diffusionssperre oder Haftschrift ausgebildet ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus zumindest einer ersten Randschicht (8) und einer dieser gegenüber angeordneten zweiten Randschicht (9), insbesondere für Gleitlager oder Anlaufringe, dadurch gekennzeichnet, dass mittels eines Kaltgasspritzverfahrens als erste Randschicht (8) eine Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Randschicht (9) durch eine Stützschicht, beispielsweise aus Stahl, gebildet wird und die erste Randschicht (8) darauf aufgespritzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten Randschicht (8) und der zweiten Randschicht (9) eine weitere Schicht als Diffusionssperre oder Haftschrift ausgebildet ist und diese auf die zweite Randschicht (9) aufgespritzt wird.



18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas ein Gas aus einer Gruppe umfassend Helium, Argon, Stickstoff, sowie Mischungen daraus, verwendet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt wird, der zwischen 60% und 95 % der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt wird, der zwischen 65% und 90%, vorzugsweise zwischen 70% und 85%, der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur aus einem Bereich ausgewählt wird, der zwischen 95% und 130% der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Legierungselementes beträgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass für jedes verwendete Legierungselement bzw. für jede Phase ein eigenes Kaltgas-spritzsystem verwendet wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Spritzen eingesetzte Ausgangspulver einen Partikeldurchmesser im Bereich von 3 μm bis 70 μm , vorzugsweise von 5 μm bis 55 μm , aufweist.
24. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung einer Gleitschicht eines Gleitlagers.
25. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Anlauffringes.

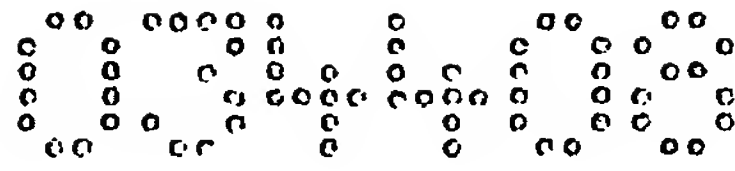


26. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von direktbeschichteten, auf Gleitung beanspruchte Bauteile, beispielsweise von Büchsen.

Miba Gleitlager GmbH

durch

(Dr. Sacklehner)

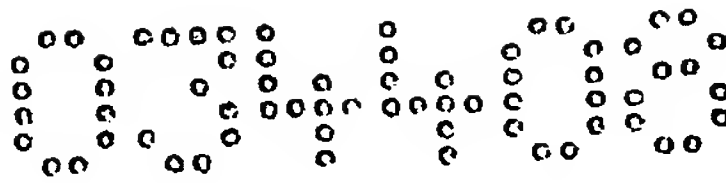


Bezugszeichenaufstellung

- 1 Gefügebild
- 2 Matrix
- 3 Weichphase
- 4 Phasengrenze
- 5 Hartphase

- 6 Gleitelement
- 7 Substrat
- 8 Randschicht
- 9 Randschicht





Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung bezieht sich auf eine Legierung, insbesondere für eine Gleitschicht, bestehend aus Elementen die eine Matrix (2) und zumindest eine Weichphase (3) und/oder eine Hartphase (5) ausbilden, wobei die Weichphasenelemente und/oder die Hartphasenelemente mit dem Matrixelement eine feste Lösung oder eine Verbindung bilden. Die Weichphase (3) und/oder die Hartphase (5) liegt in der Matrix (2) dispergiert vor und ist nur im Bereich der Phasengrenze (4) der Matrix (2) zur Weichphase (3) und/oder zur Hartphase (5) die feste Lösung oder Verbindung ausgebildet.

Für die Zusammenfassung Fig. 1 verwenden.

Fig.1

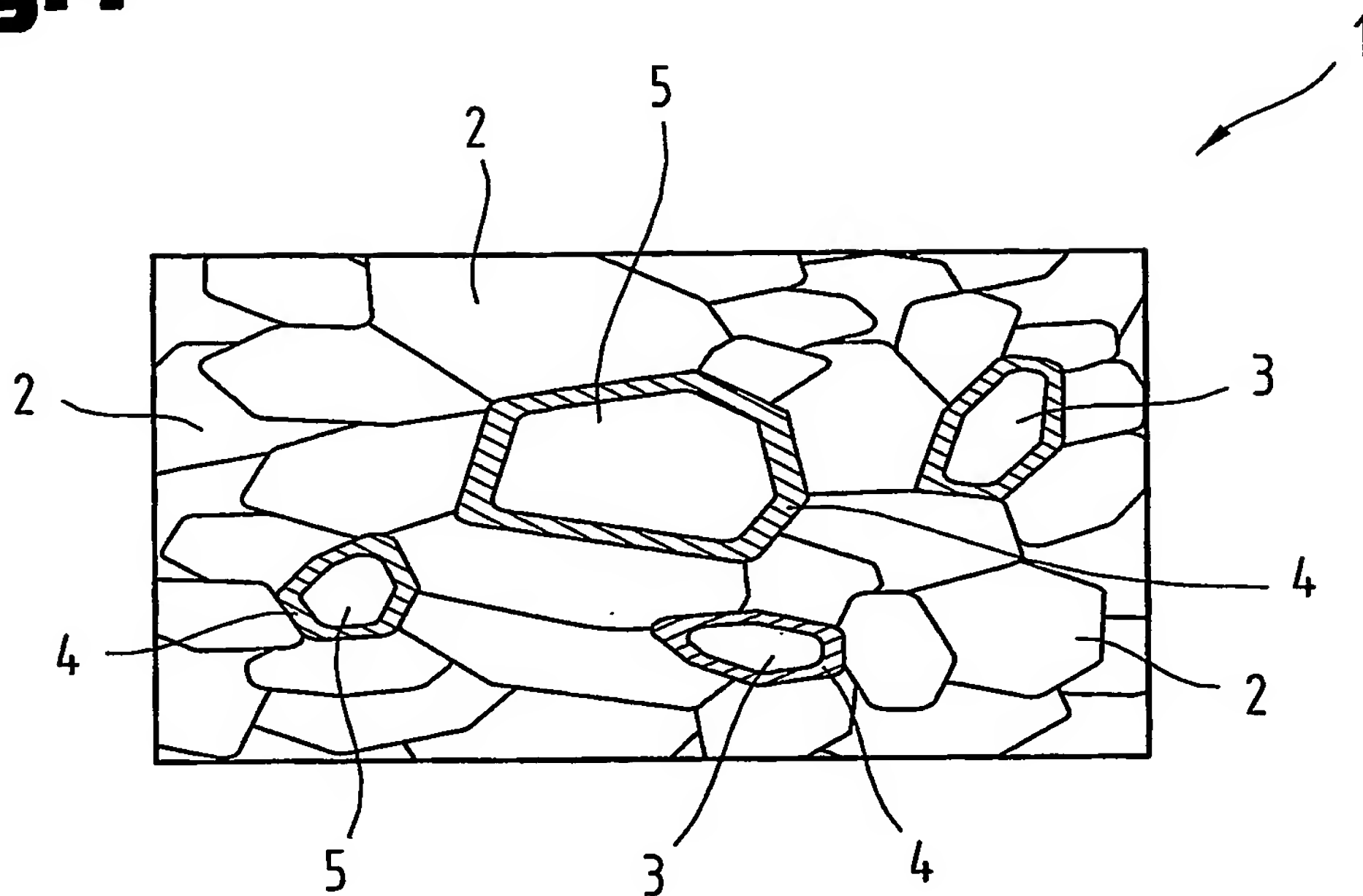
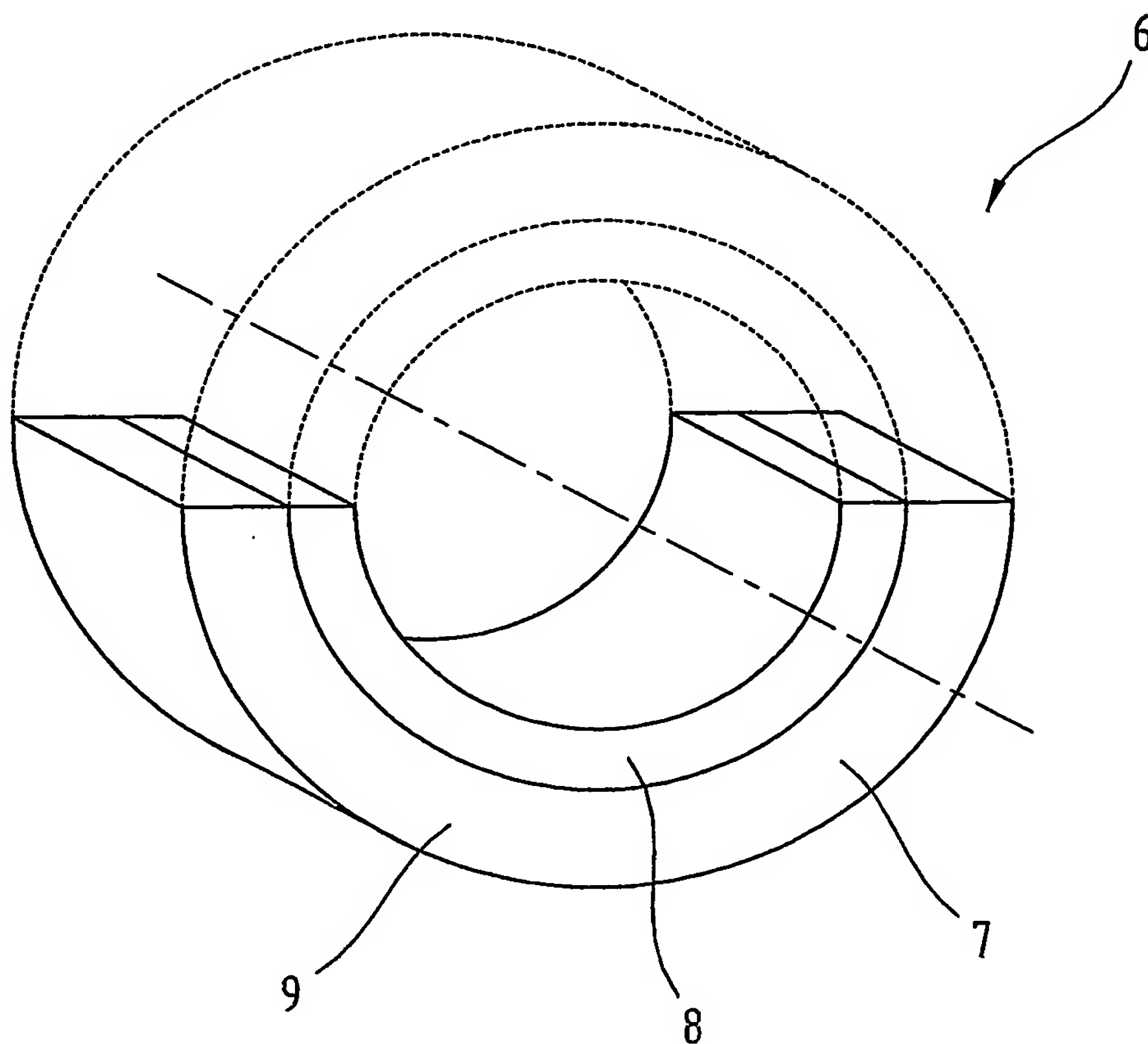


Fig.2



15.89 / 200 3

034403

Urtexi

Fig.3

